

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

14.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年    7 月    6 日  
Date of Application:

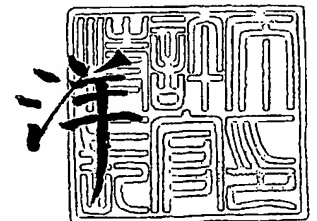
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 1 9 9 9 0 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 1 9 9 9 0 0 ]

出    願    人            エスケー化研株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    2 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号    出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 2 2 1 7

【書類名】 特許願  
【整理番号】 04070604  
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿  
【国際特許分類】 C09D 5/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府茨木市中穂積 3 丁目 5 番 2 5 号 エスケー化研株式会社内  
    【氏名】 尾上誠一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府茨木市中穂積 3 丁目 5 番 2 5 号 エスケー化研株式会社内  
    【氏名】 上村茂人  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000180287  
    【氏名又は名称】 エスケー化研株式会社  
    【代表者】 藤井 實  
    【電話番号】 072-643-7100  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 051828  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

少なくとも 1 種以上の着色塗料が水性分散媒中に粒状に分散してなる多彩模様塗料組成物であって、前記水性分散媒が、

pH 4.0 以上 10.0 以下の合成樹脂エマルション (A)、及び粒子径 1~200 nm、pH 5.0 以上 8.5 未満の中性シリカゾル (B) を必須成分とし、前記合成樹脂エマルション (A) の固形分 100 重量部に対し、前記中性シリカゾル (B) を固形分換算にて 0.1~50 重量部含むものであることを特徴とする多彩模様塗料組成物。

## 【請求項 2】

前記中性シリカゾルが、疎水化処理を施したものであることを特徴とする請求項 1 に記載の多彩模様塗料組成物。

## 【書類名】明細書

## 【発明の名称】多彩模様塗料組成物

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規な多彩模様塗料組成物に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、一回の塗装により多彩模様が表出可能な塗料組成物が種々提案されている。このような塗料の構成についての着想は、P. BUSCHの特許に始まり、J. C. ZOLAによって、米国特許第2591904号、日本特許第231698号として実用化された多彩模様塗料に代表される。その後、国内外の塗料技術者によって、各種の多彩模様塗料が開発されてきたが、これらは(1)水中油型(O/W型)、(2)油中水型(W/O型)、(3)油中油型(O/O型)、(4)水中水型(W/W型)に分類することができる。このうち、水中油型(O/W型)及び水中水型(W/W型)の多彩模様塗料については、いずれも分散媒が水性であり、環境面等において好ましいものであるため、実用化の検討が進んでいる。

## 【0003】

例えば、特開平9-100426号公報(特許文献1)には、スチレン-アクリル共重合樹脂、顔料及び有機溶剤を主成分とするエナメルを、水系分散媒に分散してなる水中油型の多彩模様塗料が記載されている。この特許文献1記載の発明は、特定樹脂の使用によって、多彩模様を形成するエナメル粒子の耐候性を高めようとするものである。しかし、当該特許文献では、エナメル粒子以外の部分の耐候性については何ら考慮されておらず、降雨によって塗膜が部分的に白化する等の問題点を抱えている。

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

これに対し、特開平11-116859号公報(特許文献2)には、1種以上のエナメル分散粒子を含む水分散液に、アクリル系エマルジョン、フッ素系エマルジョン、シリコン系エマルジョン等の水性樹脂を配合してなる水中油型の多彩模様塗料が記載されている。当該特許文献では、水性樹脂を配合することによって、上記特許文献1における耐水性等の問題点の改善を図っている。しかしながら、特許文献2のように、単に分散媒に合成樹脂エマルジョンを配合するだけでは、塗膜が経時的に汚れてしまい、所期の美観性が損なわれる場合がある。

## 【0005】

一方、特許第2651533号公報(特許文献3)には、水中水型の多彩模様塗料が記載されている。この特許文献3の多彩模様塗料は、含水ゲル着色粒子等を水性合成樹脂エマルジョン中に分散したものである。しかし、当該特許文献では、水性合成樹脂エマルジョンについてアクリル系エマルジョン、酢酸ビニル系エマルジョン、酢酸ビニル-エチレン系エマルジョン等が挙げられているのみであり、上記特許文献2と同様、塗膜の耐汚染性の点において改善の余地がある。

## 【0006】

本発明はこのような問題点に鑑みなされたものであり、耐汚染性に優れた塗膜が形成可能な多彩模様塗料組成物を得ることを目的とするものである。

## 【0007】

【特許文献1】特開平9-100426号公報

【特許文献2】特開平11-116859号公報

【特許文献3】特許第2651533号公報

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者は、これらの課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の合成樹脂エ

マルションと中性シリカゾルを含む水性分散媒中に、少なくとも 1 種の着色塗料が粒状に分散してなる多彩模様塗料組成物に想到し、本発明を完成するに至った。

#### 【0009】

即ち、本発明は以下の多彩模様塗料に関するものである。

1. 少なくとも 1 種以上の着色塗料が水性分散媒中に粒状に分散してなる多彩模様塗料組成物であって、前記水性分散媒が、

pH 4.0 以上 10.0 以下の合成樹脂エマルション (A)、及び粒子径 1~200 nm、pH 5.0 以上 8.5 未満の中性シリカゾル (B) を必須成分とし、前記合成樹脂エマルション (A) の固形分 100 重量部に対し、前記中性シリカゾル (B) を固形分換算にて 0.1~50 重量部含むものであることを特徴とする多彩模様塗料組成物。

2. 前記中性シリカゾルが、疎水化処理を施したものであることを特徴とする 1. に記載の多彩模様塗料組成物。

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明組成物によれば、優れた耐汚染性を有する多彩模様塗膜が形成できる。特に、塗膜形成初期段階においても汚染物質が付着しにくいという特徴を有する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0011】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

#### 【0012】

#### (1) 着色塗料

本発明多彩模様塗料組成物における着色塗料は、樹脂と着色剤、及び必要に応じ各種添加剤等を含むものである。当該着色塗料は、水性分散媒中で粒状に分散している。

#### 【0013】

着色塗料中の樹脂としては、塗料のビヒクルとして作用するものであればよく、公知の樹脂を特に制限なく使用することができる。このような樹脂としては、例えば、アクリル、ウレタン、酢酸ビニル、アクリル酢酸ビニル、アクリルウレタン、アクリルシリコン、フッ素、ポリビニルアルコール、バイオガム、ガラクトマンナン誘導体、アルギン酸誘導体、セルロース誘導体等が挙げられる。これら樹脂の形態は、溶剤可溶型樹脂、非水分散型樹脂、水溶性樹脂、水分散性樹脂等のいずれであってもよい。また、これら樹脂は、硬化剤や硬化触媒によって架橋可能な官能基を有するものであってもよい。

#### 【0014】

なお、上記樹脂が溶剤可溶型樹脂及び／または非水分散型樹脂である場合は、溶剤型着色塗料が得られ、これを水性分散媒に分散させると水中油型 (O/W 型) の多彩模様塗料となる。また、上記樹脂が水溶性樹脂及び／または水分散性樹脂である場合は、水性着色塗料が得られ、これを水性分散媒に分散させると水中水型 (W/W 型) の多彩模様塗料となる。

#### 【0015】

着色塗料中の着色剤としては、一般的に塗料に配合可能なものを使用することができる。具体的には、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、黒色酸化鉄、銅クロムブラック、コバルトブラック、銅マンガニ鉄ブラック、ベンガラ、モリブデートオレンジ、パーマネントレッド、パーマネントカーミン、アントラキノンレッド、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、黄色酸化鉄、チタニイエロー、ファーストイエロー、ベンツイミダゾロンイエロー、クロムグリーン、コバルトグリーン、フタロシアニングリーン、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、キナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレット、アルミニウム顔料、パール顔料等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上を使用することができる。

#### 【0016】

着色塗料においては、公知の塗料用添加剤を適宜使用することができる。このような添加剤としては、例えば、粘性調整剤、架橋剤、触媒、充填剤、繊維類、顔料分散剤、造膜

助剤、凍結防止剤、乾燥調整剤、可塑剤、艶消剤、消泡剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、防黴剤、防腐剤等が挙げられる。また、着色塗料の種類に応じた希釈剤（水または溶剤）を適宜使用することもできる。

着色塗料は上記成分を均一に混合することによって得ることができる。

#### 【0017】

##### (2) 水性分散媒

本発明の多彩模様塗料組成物における水性分散媒は、pH 4.0 以上 10.0 以下の合成樹脂エマルジョン (A)、及び粒子径 1~200 nm、pH 5.0 以上 8.5 未満の中性シリカゾル (B) を必須成分とするものである。

#### 【0018】

水性分散媒を構成する (A) 成分は、pH が 4.0 以上 10.0 以下の合成樹脂エマルジョン（以下「(A) 成分」という）である。この (A) 成分は結合剤として作用するものである。

#### 【0019】

(A) 成分の pH は通常 4.0 以上 10.0 以下、好ましくは 5.0 以上 9.5 以下、より好ましくは 6.0 以上 9.0 以下、さらに好ましくは 7.0 以上 8.5 以下である。このような pH の (A) 成分を使用することにより、後述の (B) 成分を混合した際に良好な安定性を確保することができる。pH が上記範囲外である場合は、(A) 成分と (B) 成分とを混合した際に、凝集物が発生したり、短時間で塗料粘度が上昇したりする。極端な場合には、水性分散媒がゲル化してしまうおそれもある。

#### 【0020】

(A) 成分としては、pH が上記範囲内であれば、各種合成樹脂エマルジョンを使用することができる。具体的には、例えば、アクリル樹脂系エマルジョン、アクリルシリコン樹脂系エマルジョン、フッ素樹脂系エマルジョン、ウレタン樹脂系エマルジョン等が挙げられる。

#### 【0021】

##### 〔アクリル樹脂系エマルジョン〕

アクリル樹脂系エマルジョンとしては、アクリル系単量体、およびアクリル系単量体と共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られるものが使用できる。

#### 【0022】

アクリル系単量体は、特に限定されないが、例えば、メチル（メタ）アクリレート（メチルアクリレートまたはメチルメタアクリレートのいずれかであることを示す。以下において同じ。）、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのアルキル基含有（メタ）アクリル系単量体；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの水酸基含有（メタ）アクリル系単量体；（メタ）アクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなどのアミノ基含有（メタ）アクリル系単量体；（メタ）アクリルアミド、エチル（メタ）アクリルアミドなどのアミド含有（メタ）アクリル系単量体；アクリロニトリルなどのニトリル基含有（メタ）アクリル系単量体；グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有（メタ）アクリル系単量体等を例示できる。

#### 【0023】

アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体としては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル単量体；マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸などの  $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸；スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などのスルホン酸含有ビニル単量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレンなどの塩素含有単量体；ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどの水酸基含有アルキルビニルエーテル；エチレングリコールモノアリルエーテ

ル、プロピレングリコールモノアリルエーテルジエチレングリコールモノアリルエーテルなどのアルキレングリコールモノアリルエーテル；エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの $\alpha$ -オレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどのビニルエステル；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテルなどのビニルエーテル；エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテルなどのアリルエーテル等を例示できる。

【0024】

合成樹脂エマルジョンとして、アクリル樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐久性、コスト面、樹脂設計の自由度の高さなどが優れている点で有利である。

【0025】

〔アクリルシリコン樹脂系エマルジョン〕

アクリルシリコン樹脂系エマルジョンとしては、珪素含有アクリル系単量体、および珪素含有アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られるものが使用できる。

【0026】

珪素含有アクリル系単量体としては、特に限定されないが、たとえば、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなどの加水分解性シリル基含有ビニル系単量体等を例示できる。

【0027】

珪素含有アクリル系単量体と共重合可能な他の単量体としては、たとえば、前述のアクリル樹脂系エマルジョンで使用される単量体等を、特に限定されず使用できる。

【0028】

合成樹脂エマルジョンとして、アクリルシリコン樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐候性、耐黄変性、耐久性、耐薬品性、耐汚染性などが優れている点で有利である。

【0029】

〔フッ素樹脂系エマルジョン〕

フッ素樹脂系エマルジョンとしては、フッ素含有単量体、およびフッ素含有単量体と共重合可能な他の単量体とをラジカル共重合により得られるものが使用できる。

【0030】

フッ素含有単量体としては、たとえば、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペンタフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのフルオロオレフィン；トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのフッ素含有（メタ）アクリレート等が例示される。

【0031】

フッ素含有単量体と共重合可能な他の単量体としては、たとえば、前述のアクリル樹脂系エマルジョンで使用される単量体等を、特に限定されず使用できる。

【0032】

合成樹脂エマルジョンとして、フッ素樹脂系エマルジョンを用いた場合は、耐候性、耐黄変性、耐久性、耐薬品性、耐汚染性などが優れている点で有利である。

【0033】

〔ウレタン樹脂系エマルジョン〕

ウレタン樹脂系エマルジョンとは、塗膜形成後の塗膜中にウレタン結合を持つようになるエマルジョンを総称する。即ち、塗膜形成前からウレタン結合を有するものでもよいし、塗膜形成後の反応によりウレタン架橋を形成するものでもよい。エマルジョンの形態としては、1液型でもよいし、2液型であってもよい。

1液型としては、ウレタン結合を有する重合性単量体を他の共重合可能な単量体と共重合する方法、ウレタン結合を有する水性樹脂の存在下に重合性不飽和単量体を重合する方

法、反応基を有する水性ウレタン樹脂と、該反応基と反応することのできる基を含むエマルションとを混合する方法等が挙げられる。

2液型としては、水分散性イソシアネートと水酸基含有エマルションとの組み合わせ等が挙げられる。

#### 【0034】

合成樹脂エマルションとして、ウレタン樹脂系エマルションを用いた場合は、耐久性、耐溶剤性、耐薬品性、耐汚染性などが優れている点で有利である。

#### 【0035】

〔その他の架橋反応型エマルション〕

合成樹脂エマルションの中で、前記の水酸基とイソシアネート化合物による架橋反応以外に、カルボニル基とヒドラジド基、カルボン酸と金属イオン、エポキシ基とアミン、エポキシ基とカルボキシ基、カルボン酸とアジリジン、カルボン酸とカルボジイミド、カルボン酸とオキサゾリン、アセトアセテートとケチミンなどを利用した架橋反応を形成するエマルションを使用することも可能である。架橋反応型エマルションは、1液タイプであっても、2成分以上の多成分タイプであってもよい。

#### 【0036】

合成樹脂エマルションとして、架橋反応型エマルションを用いた場合は、耐久性、耐溶剤性、耐薬品性、耐汚染性などが優れており、有利である。

#### 【0037】

(A) 成分は、上述の条件を満たす限り、公知の方法で製造することができる。例えば、乳化重合、懸濁重合、分散重合、溶液重合、酸化還元重合等で製造することができ、必要に応じ、多段階重合で製造することもできる。この際に、必要に応じ、乳化剤、開始剤、分散剤、連鎖移動剤、緩衝剤等またはその他の添加剤等を適宜使用することができる。

#### 【0038】

水性分散媒を構成する (B) 成分は、粒子径が1～200 nmであり、pHが5.0以上8.5未満である中性シリカゾル（以下「(B) 成分」という）である。

#### 【0039】

(B) 成分を構成する粒子は、シリケートの加水分解縮合によって形成されるものであり、シリカを主成分とするため硬度が高く、かつその粒子表面にシラノール基 (Si-OH) を有する化合物である。本発明では、このような (B) 成分粒子の硬度と表面官能基の相乗的作用によって、優れた耐汚染性を発揮することができる。その具体的な作用機構は明らかではないが、塗膜形成時に (B) 成分が塗膜表面に配向し、塗膜表面の硬度と親水性を高めているものと推測される。

#### 【0040】

(B) 成分の粒子径は、1次粒子径として通常1～200 nm、好ましくは5～100 nm、より好ましくは10～50 nm、さらに好ましくは20～40 nmである。粒子径が大きすぎる場合は、塗膜の鮮映性が損われる等、形成塗膜の外観に悪影響を及ぼすおそれがある。粒子径が小さすぎる場合は、耐汚染性において十分な効果が得られないおそれがある。(B) 成分の平均1次粒子径は、5～100 nm、より好ましくは10～50 nm、さらに好ましくは20～40 nmである。本発明では、平均1次粒子径が異なる2種以上の中性シリカゾル (B) を使用することによって、耐汚染効果を高めることもできる。なお、(B) 成分の粒子径は、光散乱法によって測定される値である。

#### 【0041】

(B) 成分の pH は5.0以上8.5未満であることが必要であり、6.0以上8.5未満であることが好ましく、6.5以上8.0以下であることがより好ましく、7.0以上8.0以下であることがさらに好ましい。(B) 成分がこのような pH に調製されたものであれば、その粒子表面のシラノール基によって、優れた耐汚染効果が発揮される。pH が上記範囲外である場合は、耐汚染性が不十分となり、また耐水性、耐候性等の点においても不利となる。

#### 【0042】



本発明における(B)成分と類似するものとしてコロイダルシリカが挙げられる。通常のコロイダルシリカは、pHが2~4の酸性タイプ、pHが9~11のアルカリ性タイプに大別される。これらコロイダルシリカの粒子表面では、いずれもSi-OHが解離した状態となっている。具体的に、酸性タイプのコロイダルシリカの粒子表面はSi-O<sup>-</sup>・H<sup>+</sup>となっている。アルカリ性タイプのコロイダルシリカは、粒子表面がSi-O<sup>-</sup>・Na<sup>+</sup>であるNa型と、Si-O<sup>-</sup>・NH<sub>4</sub><sup>+</sup>であるNH<sub>4</sub>型に分類される。

#### 【0043】

これに対し、本発明における(B)成分は、粒子表面においてSi-OHの大半が解離せずに残存した状態となっているものであり、上記コロイダルシリカとは別異の化合物である。本発明では、この(B)成分の粒子表面特性によって、優れた耐汚染性能が発揮されるものと推測される。

#### 【0044】

(B)成分としては、電気伝導度が3mS/cm以下(好ましくは2mS/cm以下、さらに好ましくは1mS/cm以下)のものが好適である。なお、ここに言う電気伝導度は、「Model SC82 パーソナルSCメータ SC8221-J」(横河電機社製)を用いて測定される値である(測定温度25℃)。

#### 【0045】

このような(B)成分を使用することによって、形成塗膜の耐水性、耐汚染性等をより高めることができる。

#### 【0046】

(B)成分は、シリケート化合物を原料として製造することができる。シリケート化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラsec-ブトキシシラン、テトラt-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等、あるいはこれらの縮合物等が挙げられる。この他、ジメトキシジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物を併せて使用することもできる。製造時には触媒等を使用することもできる。また、製造過程あるいは製造後に、触媒等に含まれる金属をイオン交換処理等によって除去することもできる。

#### 【0047】

(B)成分の媒体としては、水及び/または水溶性溶剤が使用できる。水溶性溶剤としては、例えば、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類等が挙げられる。本発明では、特に媒体が水のみからなることが望ましい。このような(B)成分を使用することにより、塗料の低揮発性有機溶剤(低VOC)化を図ることができる。また、(A)成分と混合した際の凝集物発生を抑制することもできる。

#### 【0048】

(B)成分の固形分は、通常5~50重量%であり、好ましくは10~40重量%、より好ましくは15~30重量%である。(B)成分の固形分がこのような範囲内であれば、(B)成分自体の安定性、さらには(A)成分と(B)成分を混合したときの安定性を確保することができる。固形分が大きすぎる場合は、(B)成分自体が不安定化したり、(A)成分との混合時に水性分散媒が不安定化したりするおそれがある。固形分が小さすぎる場合は、十分な耐汚染効果を得るために、多量の(B)成分を混合しなければならず、塗料設計上、実用的ではない。

#### 【0049】

本発明における(B)成分としては、疎水化処理を施した中性シリカゾル(以下「(B-1)成分」という)が好適である。このような(B-1)成分を使用することにより、耐汚染性をいっそう高めることができる。

#### 【0050】

疎水化処理は、アルコキシシル基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する

化合物(以下「(p)成分」という)と、前記中性シリカゾルとの複合化によって行うことが望ましい。

【0051】

(p)成分としては、中性シリカゾルの疎水化効果を有する化合物であれば限定なく使用可能であるが、例えば下記の化合物が例示される。

【0052】

1) アルコキシシラン化合物; テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ*sec*-ブトキシシラン、テトラ*tert*-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメチルシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリプロポキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等。

【0053】

2) アルコール類; メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、2-エチル-1-ヘキサノール、*n*-ヘプタノール、イソヘプチルアルコール、*n*-オクタノール、2-オクタノール、*n*-ノナノール、*n*-デカノール、*n*-ウンデシルアルコール、*n*-ドデシルアルコール、1-3ブタンジオール、1-5ペンタンジオール、ジアセトンアルコール等。

【0054】

3) グリコール類; エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等。

【0055】

4) グルコールエーテル類; エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等。

【0056】

5) フッ素アルコール類; トリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール、ノナフルオロ-*tert*-ブチルアルコール、1,1,3,3-テトラフルオロイソプロパノール、1,1-ビス(トリフルオロメチル)エタノール、1,1,1,3,3,4,4,4-オクタフルオロ-2-ブタノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1,1-ビス(トリフルオロメチル)プロパノール、2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)-1-トリルエタノール等。

【0057】

上記に例示された化合物の中でも、(p)成分としては、特にフッ素アルコールが好適である。

**【0058】**

(p)成分は、中性シリカゾルの固形分100重量部に対し、0.01~50重量部（好ましくは0.02~30重量部、さらに好ましくは0.05~10重量部）の比率で混合することが望ましい。このような比率であれば、十分に耐汚染性を高めることができる。

**【0059】**

(p)成分を中性シリカゾルに混合する際には、必要に応じ(p)成分を水や水溶性溶剤等で希釈しておいてもよい。(p)成分と中性シリカゾル(B)とを混合して疎水化処理する際には、必要に応じて触媒を使用することもできる。

**【0060】**

(p)成分によって中性シリカゾルを疎水化処理する場合、(p)成分にシランカップリング剤を混合して得られたものと、中性シリカゾルとの複合化によって疎水化処理を行うこともできる。また、中性シリカゾルをシランカップリング剤で処理した後に(p)成分を混合することによって疎水化処理することもできる。このような場合、シランカップリング剤としては、(p)成分と反応可能な官能基を有するシランカップリング剤が使用できる。例えば(p)成分がフッ素アルコールである場合には、アミノ基含有シランカップリング剤、イソシアネート基含有シランカップリング剤等が使用できる。

**【0061】**

中性シリカゾル(B)と(p)成分との混合・処理時の温度は、下限が10℃以上であり、好ましくは20℃以上、より好ましくは40℃以上に設定することが望ましく、上限は200℃以下程度、好ましくは120℃以下、より好ましくは100℃以下に設定することが望ましい。このような温度設定によって、(p)成分と中性シリカゾルとの反応性が高まり、耐汚染効果発現の点においても好ましいものとなる。加温時間は特に限定されないが、通常1~24時間程度である。

**【0062】**

本発明では、ポリオキシアルキレン基含有化合物を複合化した中性シリカゾルを使用することによって、耐汚染性を高めることもできる。ポリオキシアルキレン基含有化合物（以下「(q)成分」という）としては、アルコキシル基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基と、ポリオキシアルキレン基とを有する化合物が好適である。

**【0063】**

このような(q)成分としては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシエチレンープロピレングリコール、ポリオキシエチレンーテトラメチレングリコール、ポリオキシエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリオキシエチレンジグリコール酸、ポリオキシエチレングリコールビニルエーテル、ポリオキシエチレングリコールアリルエーテル、ポリオキシエチレングリコールジアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられる。(q)成分の平均分子量は、通常150~2000程度であればよい。

**【0064】**

中性シリカゾルに(q)成分を複合化するには、中性シリカゾルと(q)成分を混合し、必要に応じ加温すればよい。(q)成分の混合比率は、中性シリカゾルの固形分100重量部に対し、0.01~50重量部（好ましくは0.02~30重量部、さらに好ましくは0.05~10重量部）の比率とすることが望ましい。加温時の温度は、下限を10℃以上（好ましくは20℃以上、より好ましくは40℃以上）、上限を200℃以下（好ましくは120℃以下、より好ましくは100℃以下）に設定すればよい。加温時間は特に限定されないが、通常1~24時間程度である。

**【0065】**

本発明における (B) 成分としては、疎水化処理を施すとともに上記ポリオキシアルキレン基含有化合物 (q) を複合化した中性シリカゾルが特に好適である。このような中性シリカゾルを使用すれば、形成塗膜の耐汚染性をいっそう高めることができる。

#### 【0066】

本発明における (B) 成分として、平均 1 次粒子径が異なる 2 種以上の中性シリカゾルを使用する場合は、少なくとも 1 種が疎水化処理を施したものであることが望ましい。さらには、少なくとも 1 種が、疎水化処理を施すとともに上記 (q) 成分を複合化したものであることが望ましい。

#### 【0067】

水性分散媒における (B) 成分の混合比率は、(A) 成分の固形分 100 重量部に対し、固形分換算で通常 0.1～50 重量部、好ましくは 0.5～20 重量部、より好ましくは 1～15 重量部である。このような混合比率であれば、本発明の効果を十分に発揮することができる。(B) 成分が少なすぎる場合は、十分な耐汚染性を得ることができない。

(B) 成分が多すぎる場合は、塗膜にひび割れが生じやすくなる。また、塗膜の鮮映性が低下しやすくなる。

#### 【0068】

##### (3) 多彩模様塗料

本発明の多彩模様塗料は、少なくとも 1 種以上の着色塗料が上記水性分散媒中に粒状に分散してなるものである。

#### 【0069】

着色塗料を粒状に分散させる方法は特に限定されず、公知の方法を採用することができる。具体的に、本発明多彩模様塗料の製造方法としては、

(A) 成分、(B) 成分、及び分散安定剤等を含む水性分散媒に、着色塗料を分散させる方法；

(A) 成分及び分散安定剤等を含む水性分散媒に着色塗料を分散させた後、(B) 成分を混合する方法；

分散安定剤等を含む水性分散媒に着色塗料を分散させた後、(A) 成分、(B) 成分を混合する方法；

等を採用することができる。いずれの方法においても、最終的には、(A) 成分及び (B) 成分を必須成分とする水性分散媒に、着色塗料によって形成された着色粒子が分散した状態の多彩模様塗料を得ることができる。着色粒子の形態は、特に限定されず、着色塗料が液状のまま内包されたタイプ、あるいは着色粒子全体がゲル化されたタイプのいずれであってもよい。また、水性分散媒は、着色粒子の発色性を阻害しない程度の透明性を有するものであればよい。

#### 【0070】

上述の分散安定剤は、着色塗料を粒状に安定化せしめる成分であり、着色塗料の種類等に応じて選定することができる。分散安定剤の具体例としては、例えば、着色塗料の架橋剤として作用する成分等が挙げられる。このような成分としては、例えば、エポキシ類、イソシアネート類、アミン類、アルコシシラン類、有機チタネート類、アルミニウムキレート類、マグネシウム塩類、カルシウム塩類、バリウム塩類、アルミニウム塩類、ナトリウム塩類、カリウム塩類、ホウ酸塩類、リン酸塩類等が挙げられる。この他、分散安定剤としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキサ이드、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、セルロースアセテートフタレート、ベントナイト、ゼラチン、アルギン酸ナトリウム、アラビアゴム、ペクチン、キサンタンガム、澱粉等を使用することもできる。

#### 【0071】

着色粒子の粒子径や形状を調整するには、攪拌羽根の形状、攪拌槽に対する攪拌羽根の大きさや位置、攪拌羽根の回転速度、着色塗料の粘性、分散安定剤の添加方法や濃度、水性分散媒の粘性等を適宜選択・調整すればよい。

着色粒子の粒子径は、特に限定されないが、通常 0.01～10mm（好ましくは 0.1～5mm）程度である。

#### 【0072】

本発明の多彩模様塗料では、多彩な模様面を表出するために、色相の異なる 2 種以上の着色粒子が含まれることが望ましい。着色粒子の色相は、所望の模様に応じ適宜設定することができる。着色粒子として、透明性を有する粒子を含むこともできる。

着色粒子の混合比率は、特に限定されないが、水性分散媒における（A）成分の固形分 100 重量部に対し、通常 50～1000 重量部（好ましくは 100～900 重量部）程度である。

#### 【0073】

本発明の多彩模様塗料においては、公知の塗料用添加剤を適宜使用することもできる。このような添加剤としては、例えば、分散剤、消泡剤、増粘剤、湿潤剤、艶消剤、pH 調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、防黴剤、防腐剤、造膜助剤、凍結防止剤等が挙げられる。

#### 【0074】

本発明の多彩模様塗料は、主に建築物や土木構造物等の表面仕上げに使用することができる。適用可能な基材としては、例えばコンクリート、モルタル、サイディングボード、押出成形板、プラスチック、合板、金属、ガラス、磁器タイル等が挙げられる。本発明塗料は、このような基材に直接塗装することもできるし、何らかの表面処理（シーラー処理、フィラー処理、サーフェーサ処理、パテ処理等）を施した上に塗装することも可能である。この際、本発明塗料は、最終の仕上面に施されるものであり、本発明塗料の塗装後にトップコート等を塗装する必要はない。

#### 【0075】

本発明の多彩模様塗料を塗装する際には、スプレー、ローラー、刷毛等の各種塗装器具を使用することができる。

塗装の際には、水を用いて希釈することも可能である。水の混合量は、塗装器具の種類、塗装下地の状態、塗装時の温度等を勘案して適宜設定すればよい。

本発明塗料の塗付量は、通常 0.2～1.6 kg/m<sup>2</sup>（好ましくは 0.3～1.2 kg/m<sup>2</sup>）程度である。また、本発明塗料を塗装した後の乾燥は通常、常温で行えばよいが、加熱することも可能である。乾燥時間は、通常、常温で 1～5 時間である。

#### 【実施例】

#### 【0076】

以下に実施例を示し、本発明の特徴をより明確にする。

#### 【0077】

#### <塗料の製造>

##### 白色粒子分散塗料の製造

容器内に水分散性樹脂 A 200 重量部を仕込み、攪拌羽根の回転速度を 1800 rpm として攪拌を行いながら、水溶性樹脂 A 4 重量部と、造膜助剤 12 重量部と、消泡剤 1 重量部と、水 380 重量部とを均一に混合することにより、水性分散媒を製造した。

次に、別の容器内に水分散性樹脂 A 100 重量部を仕込み、攪拌羽根の回転速度を 1800 rpm として攪拌を行いながら、水溶性樹脂 B 200 重量部と、白色顔料液 100 重量部と、造膜助剤 5 重量部と、消泡剤 5 重量部と、水 70 重量部とを均一に混合することにより白色塗料を製造した。

上述の水性分散媒 A 597 重量部に対し、分散安定剤としてホウ酸アンモニウム 5 重量%水溶液を 8 重量部加え、攪拌羽根の回転速度を 900 rpm として均一に混合した後、さらに攪拌を継続しながら上記白色塗料 480 重量部を徐々に添加・分散することにより、0.8～1.2mm の白色粒子が分散した塗料を得た。

#### 【0078】

##### 灰色粒子分散塗料の製造

容器内に水分散性樹脂 A 200 重量部を仕込み、攪拌羽根の回転速度を 1800 rpm

として攪拌を行いながら、水溶性樹脂 A 4 重量部と、造膜助剤 12 重量部と、消泡剤 1 重量部と、水 380 重量部とを均一に混合することにより、水性分散媒を製造した。

次に、別の容器内に水分散性樹脂 A 85 重量部を仕込み、攪拌羽根の回転速度を 1800 rpm とし、攪拌を行いながら、水溶性樹脂 B 250 重量部と、白色顔料液 80 重量部と、黒色顔料液 20 重量部と、造膜助剤 5 重量部と、消泡剤 5 重量部と、水 50 重量部とを均一に混合することにより灰色塗料を製造した。

上述の水性分散媒 597 重量部に対し、分散安定剤としてホウ酸アンモニウム 5 重量% 水溶液を 8 重量部加え、攪拌羽根の回転速度を 900 rpm とし、均一に混合した後、さらに攪拌を継続しながら上記灰色塗料 495 重量部を徐々に添加・分散することにより、0.8~1.2 mm の灰色粒子が分散した塗料を得た。

#### 【0079】

##### 多彩模様塗料の製造

上記方法によって得られた灰色粒子分散塗料と黒色粒子分散塗料、さらに低汚染化剤を表 1 に示す配合比率で均一に混合した。

#### 【0080】

なお、実施例においては以下の原料を使用して塗料を製造した。

・水分散性樹脂 A：アクリル系樹脂エマルジョン（スチレン-メチルメタクリレート-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体、最低造膜温度 20℃、pH 7.8、固形分 50 重量%）

- ・水溶性樹脂 A：ヒドロキシエチルセルロース粉
- ・水溶性樹脂 B：ガラクトマンナン 3 重量% 水溶液
- ・白色顔料液：酸化チタン 60 重量% 分散液
- ・黒色顔料液：黒色酸化鉄 15 重量% 分散液
- ・造膜助剤：2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート
- ・消泡剤：シリコン系消泡剤
- ・低汚染化剤 A：中性シリカゾル（pH 7.6、固形分 20 重量%、平均 1 次粒子径 27 nm、電気伝導度 0.6 mS/cm）
- ・低汚染化剤 B：合成例 1 参照
- ・低汚染化剤 C：合成例 2 参照
- ・低汚染化剤 D：合成例 3 参照
- ・低汚染化剤 E：合成例 4 参照
- ・低汚染化剤 F：合成例 5 参照
- ・低汚染化剤 G：中性シリカゾル（pH 7.8、固形分 12 重量%、平均 1 次粒子径 12 nm、電気伝導度 0.3 mS/cm）
- ・低汚染化剤 H：塩基性コロイダルシリカ（pH 9.5、固形分 20 重量%、平均 1 次粒子径 20 nm、電気伝導度 1.7 mS/cm）
- ・低汚染化剤 I：エチルシリケート縮合物（平均分子量 750）
- ・触媒：ジブチルスズジラウレート

#### 【0081】

（合成例 1）

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤 A を 500 重量部仕込み、攪拌しながらトリフルオロエタノール 0.3 重量部を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して 24 時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤 B を得た。

#### 【0082】

（合成例 2）

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤 A を 500 重量部仕込み、攪拌しながらテトラメトキシシラン 1.0 重量部を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して 24 時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤 C を得た。

#### 【0083】

（合成例 3）

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤Aを500重量部仕込み、攪拌しながらメチルトリメトキシシラン1.0重量部を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して24時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤Dを得た。

## 【0084】

## (合成例4)

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤Aを500重量部仕込み、攪拌しながらトリフルオロエタノール0.3重量部を徐々に滴下した後、メトキシポリエチレングリコール0.15重量部を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して24時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤Eを得た。

## 【0085】

## (合成例5)

還流冷却器と攪拌羽根を備えた反応容器に、低汚染化剤Aを500重量部仕込み、攪拌しながら、トリフルオロエタノール0.3重量部とγ-アミノプロピルトリメトキシシラン0.3重量部との混合溶液を徐々に滴下した。次いで、80℃まで昇温して24時間攪拌を継続した後、室温まで放冷し、低汚染化剤Fを得た。

## 【0086】

## 【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
白色粒子分散塗料	700	700	700	700	700	700	700	700	700	700
灰色粒子分散塗料	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
低汚染化剤A	50 (10)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
低汚染化剤B	-	50 (10)	-	-	-	-	30 (6)	-	-	-
低汚染化剤C	-	-	50 (10)	-	-	-	-	-	-	-
低汚染化剤D	-	-	-	50 (10)	-	-	-	-	-	-
低汚染化剤E	-	-	-	-	50 (10)	-	-	-	-	-
低汚染化剤F	-	-	-	-	-	50 (10)	-	-	-	-
低汚染化剤G	-	-	-	-	-	-	33 (4)	-	-	-
低汚染化剤H	-	-	-	-	-	-	-	-	50 (10)	-
低汚染化剤I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10
触媒	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1

表中の数字は重量部。( )内は固形分重量部。

## 【0087】

## &lt;試験方法&gt;

## (1) 貯蔵安定性

各塗料を製造した後、直ちに粘度を測定した。次に、塗料を容器に入れて密閉し、50℃雰囲気中で30日間貯蔵した後、再び粘度を測定した。

以上の操作による粘度変化を調べた。評価基準は以下の通りである。なお、粘度の測定にはBH型粘度計を用い、標準状態(温度23℃・相対湿度50%)で行った。

○: 粘度変化10%未満

△: 粘度変化10%以上50%未満

×: 粘度変化50%以上

## 【0088】

## (2) 水流滴下面積

150×75×0.8mmのアルミニウム板に、SK#1000プライマー（エポキシ樹脂系プライマー；エスケー化研株式会社製）を乾燥膜厚が30 $\mu$ mとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥させた。次に、各塗料を乾燥膜厚が約0.2mmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で7日間養生することにより試験体を作製した。

以上の方法で得られた試験体を、水平面から60度の角度で固定した後、試験体上端から30mmの位置に水流を連続的に滴下し、その際形成される水膜の面積を測定した。なお、水流の滴下は、試験体上端から約20mm上方に設置された塩化ビニル管（口径3mm）により行った。流量は140ml/minとした。

## 【0089】

## (3) 耐汚染性

300×150×3mmのアルミニウム板を、上端から3分の1の位置で、内角度が135度になるように折り曲げたものを試験基材とした。この試験基材の凸面に、SK#1000プライマーを乾燥膜厚が30 $\mu$ mとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥させた。次に、各塗料を乾燥膜厚が約0.2mmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で7日間乾燥養生した。

以上の方法で得られた試験体を、面積の広い面を垂直にして大阪府茨木市で南面向きに設置し、3ヵ月間屋外曝露を行った。このとき垂直面における汚染状態を目視観察し、汚れの程度に応じて5段階（優：5>4>3>2>1：劣）で評価した。

## 【0090】

## &lt;試験結果&gt;

試験結果を表2に示す。実施例1～7では、いずれの試験においても良好な結果を得ることができた。

## 【0091】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
水流滴下面積 (cm <sup>2</sup> )	18	30	23	28	35	36	32	12	15	17
耐雨筋汚染性	3	4	4	4	5	5	5	1	2	2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐汚染性に優れた塗膜が形成可能な多彩模様塗料組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも 1 種以上の着色塗料が水性分散媒中に粒状に分散してなる多彩模様塗料組成物において、前記水性分散媒として、pH 4. 0 以上 1 0. 0 以下の合成樹脂エマルジョン (A)、及び粒子径 1 ~ 2 0 0 nm、pH 5. 0 以上 8. 5 未満の中性シリカゾル (B) を必須成分とし、前記合成樹脂エマルジョン (A) の固形分 1 0 0 重量部に対し、前記中性シリカゾル (B) を固形分換算にて 0. 1 ~ 5 0 重量部含むものを使用する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2004-199900
受付番号	50401139014
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 7月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成16年 7月 6日

特願 2004-199900

出願人履歴情報

識別番号

[000180287]

1. 変更年月日

1991年 4月25日

[変更理由]

名称変更

住所

大阪府茨木市南清水町4番5号

氏名

エスケー化研株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019361

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-199900  
Filing date: 06 July 2004 (06.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**